

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 169 457
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85108702.3

(51) Int. Cl.⁴: **C 09 B 62/51**
D 06 P 1/384

(22) Anmeldetag: 12.07.85

(30) Priorität: 24.07.84 DE 3427188

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.01.86 Patentblatt 86/5

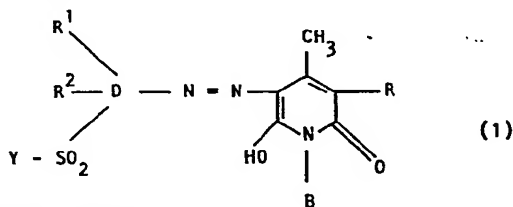
(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: Segal, Marcos, Dr.
Berliner Strasse 10
D-6238 Hofheim am Taunus(DE)

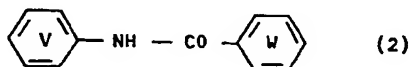
(54) Wasserlösliche Pyridon-Monoazoverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Farbstoffe.

(57) Als faserreaktive Farbstoffe geeignete Monoazoverbindungen der allgemeinen Formel (1)



in welcher bedeuten:

D ist ein Benzol- oder Naphthalinring oder ein Rest der Formel (2) oder (3)



R¹ ist Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Hydroxy, Nitro oder Halogen, falls D für den Benzolring steht, und

R² ist Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Halogen, Carboxy oder Sulfo, falls D für den Benzolring steht, oder

R¹ ist Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Carboxy, Halogen, Sulfo oder eine Gruppe der Formel -SO₂-Y (mit Y der nachstehend angegebenen Bedeutung), falls D für einen Naphthalinring steht, und

R² ist Wasserstoff oder Sulfo, falls D ein Naphthalinring ist, oder

R¹ ist, falls D ein Rest der Formel (2) ist, Wasserstoff, Nitro, Chlor oder Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, wobei R¹ an den Benzolkern V gebunden ist, und

R² ist, falls D ein Rest der Formel (2) ist, Chlor, Sulfo, Nitro oder Wasserstoff, wobei R² an den Benzolkern W gebunden ist, oder

R¹ ist, falls D ein Rest der Formel (3) ist, Wasserstoff, Nitro oder Sulfo, wobei R¹ an den Benzolkern V gebunden ist, und

R² ist, falls D ein Rest der Formel (3) ist, Chlor, Sulfo oder Wasserstoff, wobei R² an den Benzolkern W gebunden ist; die Gruppe -SO₂-Y ist in den Formeln (2) und (3) an V oder W, bevorzugt an V, gebunden;

/...

EP 0 169 457 A1

Y ist Vinyl oder Ethyl, das in β -Stellung einen als Anion alkalisch eliminierbaren Substituenten gebunden enthält;

R ist Wasserstoff oder Carbamoyl.

B ist Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, das durch Sulfato, Phosphato, Carboxy oder Sulfo substituiert ist;

M ist Wasserstoff oder das Äquivalent eines ein-, zwei- oder dreiwertigen Metalls;

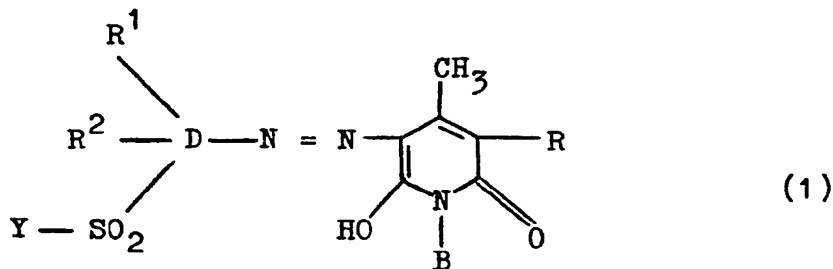
die Formelglieder B, R¹, R² und R können zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen.

Die neuen Monoazoverbindungen liefern auf hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, insbesondere Fasermaterial, wie Cellulosefasern und Wolle, wertvolle Färbungen und Drucke mit guten Gebrauchs- und Fabrikationseigenschaften.

Wasserlösliche Pyridon-Monoazoverbindungen, Verfahren zu
ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Farbstoffe

Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der faser-reaktiven Farbstoffe.

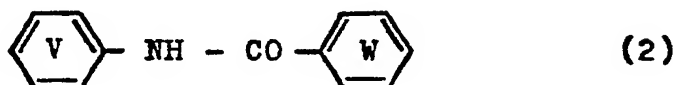
- Aus der britischen Patentschrift Nr. 1 372 527 und
5 aus der britischen Patentanmeldungs-Veröffentlichung
Nr. 2 010 882 A sind Pyridon-Monoazofarbstoffe bekannt,
deren Färbungen keine ausreichende Alkaliechtheit besit-
zen. Sie erleiden gegenüber Alkalien, wie Natriumcarbonat,
Farbtonänderungen. Darüber hinaus lassen sich diese Azo-
10 farbstoffe mit der 3-Sulfo-pyridon-Kupplungskomponente
nur mit Schwierigkeiten einheitlich darstellen, da die
Bindung der in 3-Stellung befindlichen Sulfogruppe gegen-
über Säure labil ist.
- 15 Ebenso weisen die Färbungen von in der deutschen Auslege-
schrift Nr. 1 924 570 beschriebenen Pyridon-Monoazofarb-
stoffen keine ausreichende Alkaliechtheit auf, und ihre
Lichtehttheit ist ebenso nicht zufriedenstellend.
- 20 Mit der vorliegenden Erfindung wurden nunmehr neue Mono-
azoverbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (1)



gefunden, die in überraschender Weise verbesserte Echtheitseigenschaften besitzen.

In dieser Formel (1) bedeuten:

D ist ein Benzolring oder ein Naphthalinring oder ein Rest der Formel (2) oder (3)



5

- R^1 ist ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Ethylgruppe und insbesondere die Methylgruppe, eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Ethoxygruppe und insbesondere die Methoxygruppe, eine Hydroxygruppe, eine Nitrogruppe oder ein Halogenatom, wie ein Chloratom oder insbesondere ein Bromatom, falls D für den Benzolring steht, und
- R^2 ist ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Ethylgruppe und insbesondere die Methylgruppe, eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Ethoxygruppe und insbesondere die Methoxygruppe, ein Halogenatom, wie ein Chloratom oder insbesondere ein Bromatom, eine Carboxygruppe (entsprechend der allgemeinen Formel $-\text{COOM}$ mit M der nachstehend angegebenen Bedeutung) oder eine Sulfogruppe, falls D für den Benzolring steht, oder
- R^1 ist ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Ethylgruppe und insbesondere die Methylgruppe, eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Ethoxygruppe und insbesondere die Methoxygruppe, eine Carboxygruppe oder ein Halogenatom, wie ein Chloratom oder insbesondere ein Bromatom, oder bevorzugt eine Sulfogruppe (entsprechend der allgemeinen Formel $-\text{SO}_3\text{M}$ mit M der nachstehend angegebenen Bedeutung) oder eine Gruppe der Formel $-\text{SO}_2-\text{Y}$ (mit Y der

30

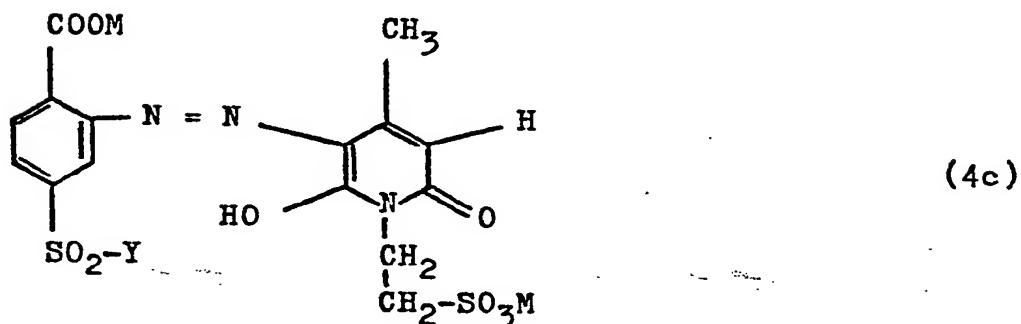
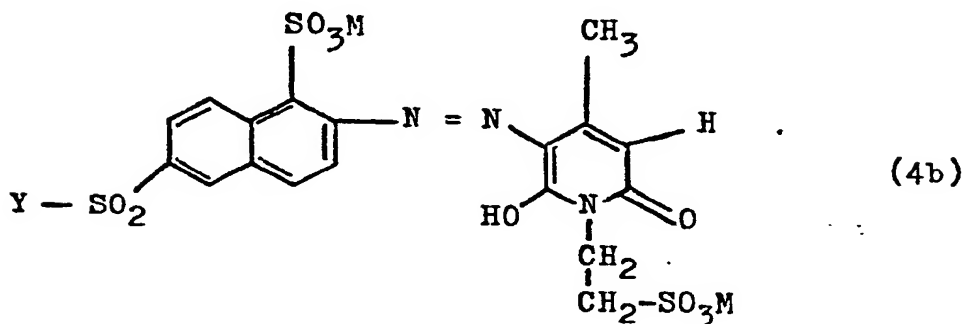
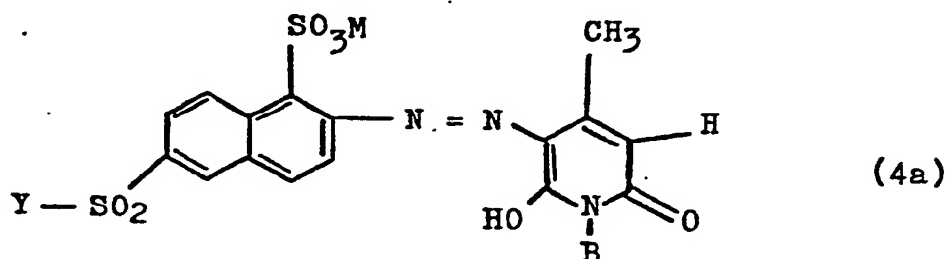
- nachstehend angegebenen Bedeutung), falls D für einen Naphthalinrest steht, und
- R^2 ist ein Wasserstoffatom oder bevorzugt eine Sulfogruppe, falls D ein Naphthylrest ist, oder
- 5 R^1 ist, falls D ein Rest der Formel (2) ist, ein Wasserstoffatom, eine Nitrogruppe, ein Chloratom oder eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atome, wie insbesondere die Methoxygruppe, wobei R^1 an den Benzolkern V gebunden ist, und
- 10 R^2 ist, falls D ein Rest der Formel (2) ist, ein Chloratom, eine Sulfogruppe oder eine Nitrogruppe oder bevorzugt ein Wasserstoffatom, wobei R^2 an den Benzolkern W gebunden ist, oder
- R^1 ist, falls D ein Rest der Formel (3) ist, ein Wasserstoffatom, eine Nitrogruppe oder eine Sulfogruppe, wobei R^1 an den Benzolkern V gebunden ist, und
- 15 R^2 ist, falls D ein Rest der Formel (3) ist, ein Chloratom oder eine Sulfogruppe oder bevorzugt ein Wasserstoffatom, wobei R^2 an den Benzolkern W gebunden ist;
- 20 die Gruppe $-SO_2-Y$ ist in den Formeln (2) und (3) an V oder W, bevorzugt an V, gebunden;
- Y ist die Vinylgruppe oder eine Ethylgruppe, die in β -Stellung einen als Anion alkalisch eliminierbaren Substituenten gebunden enthält, wie beispielsweise
- 25 eine β -Thiosulfatoethyl-Gruppe (entsprechend der allgemeinen Formel $-CH_2-CH_2-S-SO_3M$ mit M der nachstehend angegebenen Bedeutung), eine β -Phosphatoethyl-Gruppe (entsprechend der allgemeinen Formel
- $-CH_2-CH_2-OPO_3M_2$ mit M der nachstehend angegebenen Bedeutung), die β -Chlorethyl-Gruppe, eine β -(C_2-C_5 - Alkanoyloxy)-ethyl-Gruppe, wie die β -Acetyloxyethyl-Gruppe und vorzugsweise eine β -Sulfatoethyl-Gruppe (entsprechend der allgemeinen Formel $-CH_2-CH_2-OSO_3M$ mit M der nachstehend angegebenen Bedeutung);
- 30

- R ist ein Wasserstoffatom oder die Carbamoylgruppe;
B ist eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Methylgruppe und Propylgruppe und insbesondere die Ethylgruppe, die durch eine Sulfatogruppe (entsprechend der allgemeinen Formel $-\text{OSO}_3\text{M}$ mit M der nachstehend angegebenen Bedeutung), eine Phosphatogruppe (entsprechend der allgemeinen Formel $-\text{OPO}_3\text{M}_2$ mit M der nachstehend angegebenen Bedeutung), eine Carboxygruppe oder eine Sulfogruppe substituiert ist;
5 M ist ein Wasserstoffatom oder das Äquivalent eines ein-, zwei- oder dreiwertigen Metalls, insbesondere eines Alkali- oder Erdalkalimetalls, wie des Natriums, Kaliums, Lithiums oder Calciums;
10 die Formelglieder B, R^1 , R^2 und R können zueinander
15 gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen.

- Von den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (1) sind diejenigen besonders hervorzuheben, in denen das Formelglied A den 2-Naphthylrest darstellt oder
20 R^2 eine Carboxygruppe oder Sulfogruppe ist oder R^1 ein Wasserstoffatom bedeutet oder die diese bevorzugten Gruppen in kombinierter Form enthalten. Ebenso bevorzugt sind diejenigen erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen das
25 Formelglied Y die Vinylgruppe bedeutet und insbesondere eine β -Sulfatoethyl-Gruppe ist. Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen, in welchen R für ein Wasserstoff steht und/oder in welchen B eine durch eine Sulfogruppe oder Carboxygruppe substituierte Alkylgruppe von 1 bis 3 C-Atomen
30 ist, insbesondere die β -Sulfoethyl-Gruppe bedeutet.

Sofern D ein Phenylrest ist, befindet sich die Gruppe $-\text{SO}_2-\text{Y}$ bevorzugt in meta- oder para-Stellung zur Azogruppe gebunden.

Insbesondere bevorzugt sind erfindungsgemäße Monoazoverbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (4a) oder (4b) oder (4c)



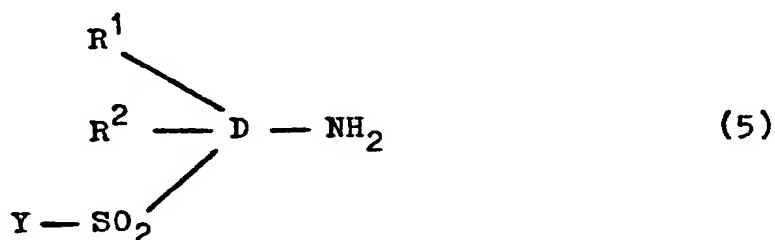
in welchen B, M und Y die obengenannten, insbesondere bevorzugten Bedeutungen besitzen.

Die neuen Azoverbindungen können sowohl in saurer Form als auch in Form ihrer Salze vorliegen. Bevorzugt sind sie in Form der Salze, insbesondere der Alkali- und Erdalkalimetallsalze, und finden auch bevorzugt in Form dieser

Salze Verwendung zum Färben (hier und im folgenden im allgemeinen Sinne und einschließlich des Bedruckens verstanden) von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien, insbesondere Fasermaterialien.

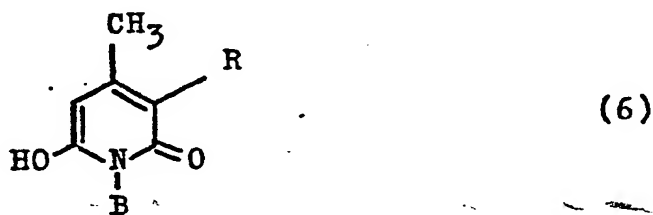
5

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung der obengenannten und definierten Verbindungen der allgemeinen Formel (1). Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß man eine Diazoniumverbindung eines Amins
10 der allgemeinen Formel (5)

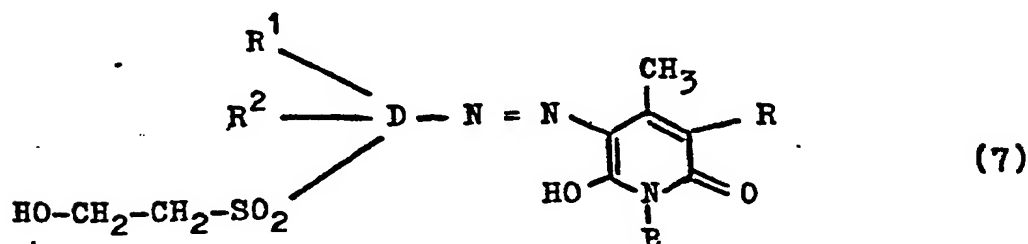


in welcher R^1 , R^2 und Y die obengenannten Bedeutungen haben, mit einer Pyridonverbindung der allgemeinen Formel (6)

15

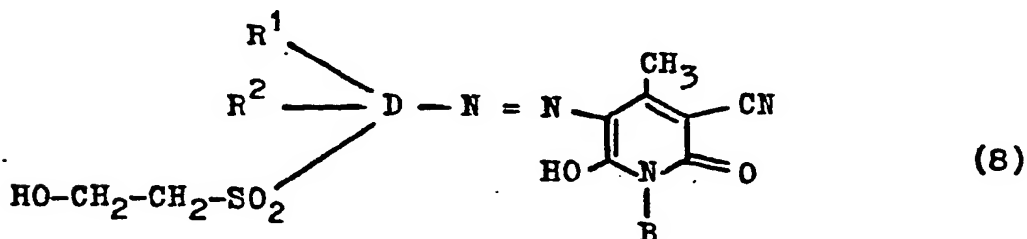


in welcher R und B die obengenannten Bedeutungen haben, kuppelt oder
daß man eine Azoverbindung der allgemeinen Formel (7)



in welcher R^1 , R^2 , R, B und D die obengenannten Bedeutungen besitzen, mittels eines für die Endverbindung der allgemeinen Formel (1) entsprechenden Veresterungs- oder Acylierungsmittels in analoger Weise zu bekannten Verfahrensweisen in eine Verbindung entsprechend der allgemeinen Formel (1) überführt, in welcher Y für eine Ethylgruppe steht, die in β -Stellung durch eine Estergruppe, wie beispielsweise eine niedere Alkanoyloxy-, eine Sulfato- oder eine Phosphatogruppe, substituiert ist. Solche Veresterungs- und Acylierungsmittel sind beispielsweise Acetylchlorid, Eisessig, Acetanhydrid, Polyphosphorsäure, Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid sowie die nachstehend genannten Sulfatierungsmittel. Denn bevorzugt ist hierbei als Veresterung die Sulfatisierung, d.h. die Überführung der β -Hydroxyethyl-Gruppe der Verbindung der Formel (7) in eine β -Sulfatoethyl-Gruppe, die analog zahlreich aus der Literatur bekannten Verfahrensweisen durchgeführt werden kann. Sulfatierungsmittel sind vorzugsweise konzentrierte Schwefelsäure und Schwefeltrioxid enthaltende Schwefelsäure (Oleum).

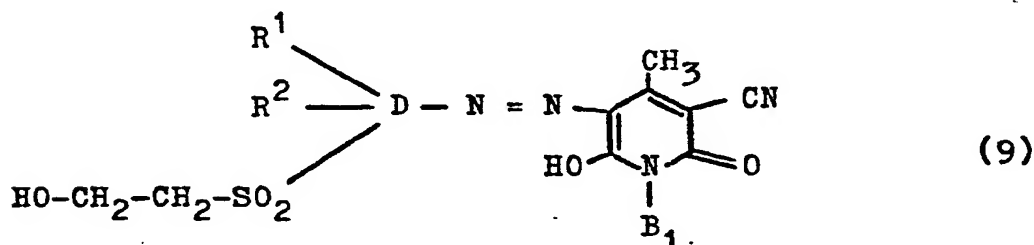
Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (1), in welchen R für die Carbamoylgruppe steht und Y eine β -Sulfatoäthyl-Gruppe bedeutet und die gemäß der letzten Verfahrensweise durch Sulfatierung einer entsprechenden Verbindung der allgemeinen Formel (7) hergestellt werden sollen, lassen sich in erfindungsgemäßer Weise auch durch Sulfatisierung einer Verbindung der allgemeinen Formel (8)



in welcher R^1 , R^2 , D und B die obengenannten Bedeutungen haben, mittels 96 bis 99 %iger Schwefelsäure synthetisieren. Bei dieser Sulfatisierungsreaktion wird die Cyan-
gruppe in der Pyridonkomponente leicht zur Carbamoylgruppe
5 hydrolysiert. Diese Verfahrensweise kann gemäß der in
Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band VIII/3
(1952), Seite 662, erfolgen; hierbei arbeitet man bei
einer Reaktionstemperatur zwischen 0 und 80°C, vorzugs-
weise zwischen 30 und 60°C.

10

In gleicher Weise lassen sich erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (1), in welchen Y für eine
β-Sulfatoäthyl-Gruppe und B eine durch eine Sulfatogruppe
substituierte Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, insbeson-
15 dere eine β-Sulfatoäthyl-Gruppe steht und R eine Carb-
amoylgruppe ist, durch Sulfatisierung und gleichzeitiger
Hydrolyse der Cyangruppe einer Verbindung der allgemeinen
Formel (9)



20 in welcher R^1 , R^2 und D die obengenannten Bedeutungen haben und B_1 eine Hydroxyalkylgruppe, bevorzugt eine
β-Hydroxyethyl-Gruppe ist, mittels 96 bis 99 %iger
Schwefelsäure bei 0 bis 80°C, vorzugsweise 30 bis 60°C,
herstellen.

25

Die als Ausgangsverbindungen dienenden Diazo- und Kupp-
lungskomponenten sind bekannt. Die β-Hydroxyethylsulfonyl-
Azoverbindung der allgemeinen Formel (7) läßt sich durch

entsprechende Umsetzung des diazotierten Amins entsprechend der allgemeinen Formel (5), in welcher Y jedoch für die β -Hydroxyethyl-Gruppe steht, mit der Kupplungskomponente entsprechend der allgemeinen Formel (6) erhalten.

- 5 Die Diazotierung der Amine der allgemeinen Formel (5) kann analog den altbekannten Verfahrensweisen, beispielsweise in stark saurem, wäßrig-organischem und vor allem rein wäßrigem Medium (wie bei einem pH-Wert zwischen 0 und 2) mittels salpetriger Säure, erfolgen. Ebenso wird
- 10 die Umsetzung dieser Diazoniumverbindungen mit den Pyridonverbindungen der allgemeinen Formel (6) nach bekannten Verfahrensweisen, beispielsweise in wäßrig-organischem, vorwiegend in rein wäßrigem Medium, in schwach saurem bis neutralen (wie bei einem pH-Wert zwischen 4 und 7), gegebenenfalls in sehr schwach alkalischen pH-Bereich (wie
- 15 beispielsweise bis zu einem pH-Wert von 8) ausgeführt werden. Hierbei ist darauf zu achten, daß die faserreaktive Gruppe nicht durch einen zu alkalischen Bereich geschädigt wird.

20

Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (5) sind beispielsweise 1-Amino-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-3-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-2-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-2-methoxy-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-2-hydroxy-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-2-hydroxy-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-2-methyl-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-2-methoxy-5-methyl-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-2,5-dimethoxy-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-2-methyl-5-methoxy-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 2-Chlor-1-amino-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 2-Sulfo-1-amino-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 2-Carboxy-1-amino-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-4-chlor-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-4-[2'-nitro-4'-(β -sulfatoethylsul-

35

fonyl)-phenylamino]-benzol, 1-Amino-4-[4'-nitro-2'-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino]-benzol, 1-Amino-4-[3'-(β -sulfatoethyl-sulfonyl)-benzoylamino]-benzol, 2-Amino-1-sulfo-6-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 2-Amino-6-
5 sulfo-8-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-6-sulfo-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-7-sulfo-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-4-sulfo-6-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-4-sulfo-7-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 2-Amino-1-
10 sulfo-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 2-Amino-1,7-disulfo-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 2-Amino-8-sulfo-6-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-4-(β -sulfato-ethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-5-(β -sulfato-ethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-6-(β -sulfatoethylsulfo-
15 nyl)-naphthalin, 1-Amino-7-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-3,6-di-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-2-ethoxy-6-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 2-Amino-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 2-Amino-6-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 2-Amino-7-
20 (β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 2-Amino-8-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 2-Amino-6,8-di-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin und 2-Amino-4,8-di-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin sowie beispielsweise deren entsprechenden β -Thiosulfatoethylsulfonyl-, β -Phosphatoethyl-
25 sulfonyl-, β -Chlorethylsulfonyl-, β -Acetoxyethylsulfonyl und Vinylsulfonyl-Derivate und gegebenenfalls β -Hydroxyethylsulfonyl-Derivate.

Pyridonverbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (6)
30 sind beispielsweise 1-(β -Sulfatoethyl)-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon, 1-(β -Phosphatoethyl)-3-carbamoyl-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon, 1-Carboxymethyl-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon, 1-(β -Sulfatoethyl)-3-carbamoyl-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon, 1-(β -Carboxyethyl)-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon,
35 1-(β -Carboxyethyl)-3-carbamoyl-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon, 1-(β -Sulfatoethyl)-3-carbamoyl-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon, 1-(β -Phosphatoethyl)-4-methyl-6-hydroxy-2-pyri-

don und 1-Carboxymethyl-3-carbamoyl-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon.

Die Abscheidung und Isolierung der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen der allgemeinen Formel (1) aus den Syntheselösungen kann nach allgemein bekannten Methoden erfolgen, so beispielsweise entweder durch Ausfällen aus dem Reaktionsmedium mittels Elektrolyten, wie beispielsweise Natriumchlorid oder Kaliumchlorid, oder durch Eindampfen der Reaktionslösung, beispielsweise Sprühtrocknung, wobei dieser Reaktionslösung eine Puffersubstanz zugefügt werden kann.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (1) haben faserreaktive Eigenschaften und besitzen sehr gute Farbstoffeigenschaften. Sie können deshalb zum Färben (einschließlich Bedrucken) von hydroxygruppenhaltigen und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien verwendet werden. Auch können die bei der Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen anfallenden Lösungen, gegebenenfalls nach Zusatz einer Puffersubstanz, gegebenenfalls auch nach Konzentrierung, direkt als Flüssigpräparation der färberischen Verwendung zugeführt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (1) zum Färben (einschließlich Bedrucken) von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien bzw. Verfahren zu deren Anwendung auf diesen Substraten. Bevorzugt kommen die Materialien in Form von Fasermaterialien zur Anwendung, insbesondere in Form von Textilfasern, wie Garnen, Wickelkörpern und Geweben. Hierbei kann man analog bekannten Verfahrensweisen vorgehen.

Hydroxygruppenhaltige Materialien sind solche natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wie beispielsweise Cellu-

losefasermaterialien oder deren Regeneratprodukte und Polyvinylalkohole. Cellulosefasermaterialien sind vorzugsweise Baumwolle, aber auch andere Pflanzenfasern, wie Leinen, Hanf, Jute und Ramiefasern; regenerierte Cellulosefasern sind beispielsweise Zellwolle und Viskosekunstseide.

Carbonamidgruppenhaltige Materialien sind beispielsweise synthetische und natürliche Polyamide und Polyurethane, insbesondere in Form von Fasern, beispielsweise Wolle und andere Tierhaare, Seide, Leder, Polyamid-6,6, Polyamid-6, Polyamid-11 und Polyamid-4.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (1) lassen sich, gemäß der erfindungsgemäßen Anwendung, auf den genannten Substraten, insbesondere auf den genannten Fasermaterialien, nach den für wasserlösliche Farbstoffe, insbesondere faserreaktive Farbstoffe, bekannten Anwendungstechniken applizieren und fixieren, so beispielsweise, indem man die Monoazoverbindung der allgemeinen Formel (1) in gelöster Form auf das Substrat aufbringt oder sie darin einbringt und sie auf diesem oder in diesem, gegebenenfalls durch Hitzeeinwirkung und/oder gegebenenfalls durch Einwirkung eines alkalisch wirkenden Mittels, fixiert. Solche Färbe- und Fixierweisen sind in der Literatur zahlreich beschrieben.

So erhält man mit ihnen auf Cellulosefasern nach den Ausziehverfahren aus langer Flotte unter Verwendung von verschiedensten säurebindenden Mitteln und gegebenenfalls neutralen Salzen, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, sehr gute Farbausbeuten sowie einen ausgezeichneten Farbaufbau. Man färbt bevorzugt in wässrigem Bad bei Temperaturen zwischen 40 und 80°C, gegebenenfalls bei Temperaturen bis zu 120°C unter Druck, und gegebenenfalls in Gegenwart von üblichen Färbereihilfsmitteln. Sehr gute Farbausbeuten erhält man bereits bei Färbetemperaturen von 40°C.

Man kann dabei so vorgehen, daß man das Material in das warme Bad einbringt und dieses allmählich auf die gewünschte Färbetemperatur erwärmt und den Färbeprozess bei dieser Temperatur zu Ende führt. Die das Ausziehen des Farbstoffes beschleunigenden Neutralsalze können dem Bade gewünschtenfalls auch erst nach Erreichen der eigentlichen Färbetemperatur zugesetzt werden.

- 10 Nach dem Klotzverfahren werden auf Cellulosefasern ebenfalls ausgezeichnete Farbausbeuten und ein sehr guter Farbaufbau erhalten, wobei durch Verweilen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, beispielsweise bis zu etwa 60°C, durch Dämpfen oder mit Trockenhitze in üblicher Weise fixiert werden kann.
- 15 Ebenfalls nach den üblichen Druckverfahren für Cellulosefasern, die einphasig, beispielsweise durch Bedrucken mittels einer die erfindungsgemäße Verbindung und Natriumbicarbonat oder ein anderes säurebindendes Mittel enthaltenden Druckpaste und anschließendes Dämpfen bei 100 bis 20 103°C, oder zweiphasig, beispielsweise durch Bedrucken mittels einer die erfindungsgemäße Verbindung enthaltenden neutralen oder schwach sauren Druckpaste und anschließendes Fixieren der erfindungsgemäßen Verbindung entweder durch 25 Hindurchführen des bedruckten Materials durch ein heißes alkali- und elektrolythaltiges Bad oder durch Überklotzen mit einer alkalischen elektrolythaltigen Klotzflotte und anschließendes Verweilen dieses Überklotzten Materials oder Dämpfen oder Behandlung mit Trockenhitze, durchgeführt werden können, erhält man farbstarke Drucke mit 30 gutem Stand der Konturen und einem klaren Weißfond. Der Ausfall der Drucke ist von wechselnden Fixierbedingungen nur wenig abhängig.
- 35 Bei der Fixierung mittels Trockenhitze nach den üblichen Thermofixierverfahren verwendet man Heißluft von 120 bis

200°C. Neben dem üblichen Wasserdampf von 101 bis 103°C kann auch überhitzter Dampf und Druckdampf von Temperaturen bis zu 160°C eingesetzt werden.

- 5 Die säurebindenden und die Fixierung der Verbindung der Formel (1) auf den Cellulosefasern bewirkenden Mittel sind beispielsweise wasserlösliche basische Salze der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle von organischen oder anorganischen Säuren oder Verbindungen, die in der Hitze Alkali
- 10 freisetzen. Insbesondere sind die Alkalimetallhydroxide und Alkalimetallsalze von schwach bis mittelstarken anorganischen oder organischen Säuren zu nennen, vorzugsweise deren Natrium- und Kaliumverbindungen. Solche säurebindenden Mittel sind beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid,
- 15 Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumformiat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumtrichloracetat, Wasserglas oder Trinatriumphosphat.
- 20 Durch die Behandlung der erfindungsgemäßen Verbindungen (Farbstoffe) mit den säurebindenden Mitteln, gegebenenfalls unter Wärmeeinwirkung, werden die erfindungsgemäßen Farbstoffe chemisch an die Cellulosefaser gebunden; insbesondere die Cellulosefärbungen zeigen nach der üblichen
- 25 Nachbehandlung durch Spülen zur Entfernung von nicht fixierten Farbstoffanteilen ausgezeichnete Naßechtheiten, zumal sich nicht fixierte Farbstoffanteile gut auswaschen lassen.
- 30 Die Färbungen auf Polyurethan oder natürlichen oder synthetischen Polyamidfasern werden üblicherweise aus saurem Milieu ausgeführt. So kann man beispielsweise dem Färbbad Essigsäure und/oder Ammoniumsulfat und/oder Essigsäure und Ammoniumacetat zufügen, um den gewünschten pH-Wert zu
- 35 erhalten. Zwecks Erreichung einer brauchbaren Egalität der Färbung empfiehlt sich ein Zusatz an üblichen Egalisier-

- hilfsmitteln, wie beispielsweise auf Basis eines Umsetzungsproduktes von Cyanurchlorid mit der dreifach molaren Menge einer Aminobenzolsulfonsäure und/oder einer Aminonaphthalinsulfonsäure oder auf Basis eines Umsetzungsproduktes von beispielsweise Stearylamin mit Ethylenoxid. In der Regel wird das zu färbende Material bei einer Temperatur von etwa 40°C in das Bad eingebracht, dort einige Zeit darin bewegt, das Färbebad dann auf den gewünschten schwach sauren, vorzugsweise schwach essigsau-
- 5 ren, pH-Wert nachgestellt und die eigentliche Färbung bei einer Temperatur zwischen 60 und 98°C durchgeführt. Die Färbungen können aber auch bei Siedetemperatur oder bei Temperaturen bis zu 120°C (unter Druck) ausgeführt werden.
- 10
- 15 Die mit erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (1) hergestellten Färbungen und Drucke zeichnen sich in der Regel durch klare, grünstichig über rotstichig gelbe bis gelbstichig orange Nuancen und hohe Farbstärken aus. Sie lassen sich insbesondere vorteilhaft mit bekannten blauen faserreaktiven Phthalocyaninfarbstoffen, die wertvolle Eigenschaften besitzen, kombinieren, um in Mischung Färbungen mit grünen Nuancen zu liefern.
- 20

Die Färbungen und Drucke besitzen, insbesondere auf Cellulosefasermaterialien, eine sehr gute Lichtechtheit und gute bis sehr gute Naßechtheiten, wie beispielsweise eine gute Chlorwasserechtheit, gute bis sehr gute Waschechtheiten bei 60 bis 95°C, auch in Gegenwart von Perboraten, saure und alkalische Walk-, Überfärbe- und Schweißechtheiten, Alkali-, Säure-, Wasser- und Seewasserechtheiten, desweiteren eine gute Plissierechtheit, Bügelechtheit und Reibechtheit. Ebenso besitzen sie eine sehr gute Säurelagerbeständigkeit ("acid fading") beim Lagern von feuchten, noch Essigsäure enthaltendem, gefärbtem Material.

25

30

35

Ebenso von Bedeutung ist die erfindungsgemäße Verwendung

- der Verbindungen der allgemeinen Formel (1) für das faserreaktive Färben von Wolle. Insbesondere läßt sich auch filzfrei oder filzarm ausgerüstete Wolle (vgl. bspw. H. Rath, Lehrbuch der Textilchemie, Springer-Verlag, 3. Auflage (1972), S. 295-299, insbesondere die Ausrüstung nach dem sogenannten Hercosett-Verfahren (S. 298); J.Soc. Dyers and Colourists 1972, 93-99, und 1975, 33-44) mit sehr guten Echtheitseigenschaften färben.
- 10 Das Verfahren des Färbens auf Wolle erfolgt hierbei in üblicher und bekannter Färbeweise, indem die faserreaktive Verbindung der allgemeinen Formel (1) bevorzugt zunächst aus saurem Färbebad mit einem pH von etwa 3,5 bis 5,5 unter Kontrolle des pH-Wertes dem Ausziehprozeß unterworfen wird und gegen Ende der Färbezeit der pH-Wert in den neutralen und gegebenenfalls schwach alkalischen Bereich bis zu einem pH-Wert von 8,5 verschoben wird, um besonders bei einer erwünschten Erzielung von hohen Farbtiefen die volle reaktive Bindung zwischen diesem Farbstoff der Formel (1) und der Faser herbeizuführen. Gleichzeitig wird der nicht reaktiv gebundene Farbstoffanteil abgelöst.

- Die hier beschriebene Verfahrensweise gilt auch zur Herstellung von Färbungen auf Fasermaterialien aus anderen natürlichen Polyamiden oder aus synthetischen Polyamiden und Polyurethanen. Die Färbungen werden bei Temperaturen von 60 bis 100°C durchgeführt, jedoch können sie auch in geschlossenen Färbeapparaturen bei Temperaturen bis zu 106°C erfolgen. Da die Wasserlöslichkeit der Verbindungen der allgemeinen Formel (1) sehr gut ist, lassen sie sich auch mit Vorteil bei üblichen kontinuierlichen Färbeverfahren einsetzen. Die Farbstärke der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (1) ist sehr hoch. Sie liefern auf den Fasermaterialien, insbesondere beim reaktiven Färben von Wolle, klare grünstichig über rotstichig gelbe bis gelbstichig orange Färbungen. Bei Anwendung von

Färbetemperaturen von 100 bis 106°C ist eine hohe Baderschöpfung festzustellen.

- Bei den mit den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (1) erhältlichen Färbungen kann auf eine ansonsten übliche ammoniakalische Nachbehandlung der gefärbten Ware verzichtet werden. Im Vergleich zu konstitutionell ähnlichen bekannten Farbstoffen zeigen sie in überraschender Weise einen sehr guten Farbaufbau, wobei die brillante Nuance in tiefen Tönen erhalten bleibt. Darüber hinaus zeigen sie eine gute Kombinierbarkeit mit anderen faserreaktiven Wollfarbstoffen, die ein überraschend egales Färben der Faser ermöglichen. Ebenso läßt sich Material aus Wollfasern unterschiedlicher Provenienz mit der erfindungsgemäßen Verbindung egal färben. Zur Verbesserung des Egalisierverhaltens kann gegebenenfalls ein übliches Egalisierhilfsmittel, wie beispielsweise N-Methyltaurin, zugesetzt werden.
- 20 Unter Verwendung der üblichen faseraffinen Färbehilfsmittel ergeben die erfindungsgemäßen Verbindungen auch auf filzfrei oder filzarm ausgerüsteter Wolle egale Färbungen. Bei hellen bis mittleren Farbtiefen ist auch ohne ammoniakalische Nachbehandlung ein sehr gutes Naßechtheitsniveau zu erzielen, wobei jedoch gegebenenfalls eine ammoniakalische Nachbehandlung bevorzugt werden kann. Neben der hohen Lichtechtheit dieser Wollfärbungen sind als sehr gute Naßechtheitseigenschaften insbesondere die ausgezeichnete alkalische Schweißechtheit und sehr gute Waschechtheit bei 60°C, auch von Färbungen in hohen Farbtiefen, zu nennen.

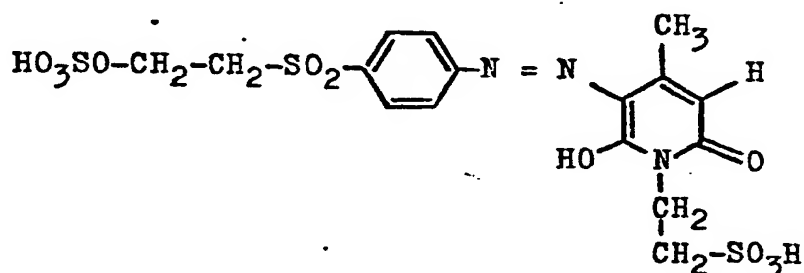
Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile beziehen sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter.

Die in diesen Beispielen formelmäßig beschriebenen Verbindungen sind in Form der freien Säuren angegeben; im allgemeinen werden sie in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze hergestellt und isoliert und in Form ihrer Salze zum Färben verwendet. Ebenso können die in den nachfolgenden Beispielen, insbesondere Tabellenbeispielen, in Form der freien Säure genannten Ausgangsverbindungen und Komponenten als solche oder in Form ihrer Salze, vorzugsweise Alkalimetallsalze, wie Natrium- oder Kaliumsalze, in die Synthese eingesetzt werden.

Beispiel 1

140 Teile 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in
500 Teile Wasser mit 33 Teilen Natriumcarbonat gelöst.
Nach Zugabe von 300 Teilen Eis und 111 Teilen einer
5 31%igen wäßrigen Salzsäure wird mittels einer wäßrigen
Lösung von 34,5 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Nach
1 Stunde Rühren wird überschüssige salpetrige Säure mit
Sulfaminsäure zerstört und das Reaktionsgemisch mit einer
schwach sauren Lösung von 117 Teilen 1-(2-Sulfoethyl)-4-
10 methyl-6-hydroxy-2-pyridon in 300 Teilen Wasser versetzt;
während dieser Kupplungsreaktion wird der pH-Wert mit
Natriumbicarbonat zwischen 5 und 5,5 gehalten.

Die erfindungsgemäße Monoazoverbindung wird aus der wäßri-
15 gen Syntheselösung in für wasserlösliche Farbstoffe üb-
licher Weise isoliert, beispielsweise durch Eindampfen der
sehr schwach sauren bis neutralen Lösung, durch Sprüh-
trocknen oder durch Aussalzen mit einem Elektrolytsalz,
wie Kalium- oder Natriumchlorid. Es wird ein gelbes Pulver
20 isoliert, das das Alkalimetallsalz, wie Natrium- oder
Kaliumsalz, der Verbindung der Formel



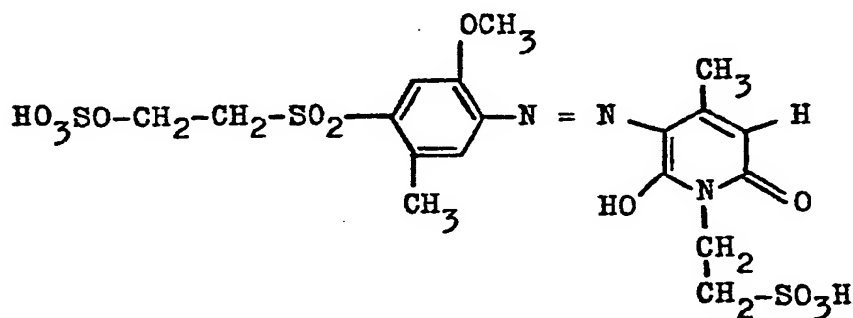
enthält. Diese erfindungsgemäße Azoverbindung zeigt, in
Wasser gelöst, im sichtbaren Absorptionsbereich ein Maximum
25 bei 411 nm. Sie besitzt sehr gute Farbstoffeigenschaften
und liefert beispielsweise auf Baumwolle nach den in der
Technik üblichen Applikations- und Fixiermethoden, insbe-
sondere solchen für faserreaktive Farbstoffe, farbstarke,
grünstichig gelbe Färbungen und Drucke von guten Licht- und

Naßeuchtigkeitseigenschaften, wie bspw. guten Waschechtheiten, guten alkalischen und sauren Walk-, Überfärbe- und Schweißechtheiten sowie guten Alkali- und Säureechtheiten.

5 Beispiel 2

Man verfährt zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Monoazoverbindung gemäß den Verfahrensangaben des Beispieles 1, verwendet jedoch anstelle des 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-anilins das 2-Methoxy-5-methyl-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-anilin in äquivalenter Menge.

Nach Aufarbeitung mit der Syntheselösung und Isolierung erhält man ein elektrolythaltiges Pulver mit dem Alkalimetallsalz der Verbindung der Formel



15 die in wäßriger Lösung bei 432 nm ein Absorptionsmaximum zeigt und bspw. Cellulosefasermaterialien, wie Baumwolle, in echten gelben Tönen färbt.

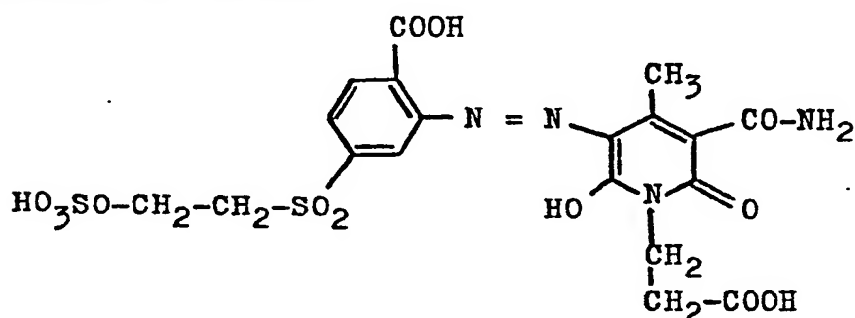
20 Beispiel 3

32,5 Teile 2-Carboxy-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 280 Teilen Eiswasser eingetragen. Nach Zugabe von 26 Teilen 31%iger wäßriger Salzsäure wird unter Verwendung einer 5n-Natriumnitritlösung und unter kräftigem
25 Rühren diazotiert. Überschüssige salpetrige Säure wird nach einer Stunde mit Amidosulfonsäure zersetzt; das Reaktionsgemisch wird mit einer neutralen Lösung von 24 Teilen

1-(2-Carboxyethyl)-3-carbamoyl-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon in 200 Teilen Wasser gekuppelt. Während dieser Kuppelungsreaktion wird der pH-Wert mit Natriumbicarbonat zwischen 5 und 5,5 gehalten.

5

Nach der üblichen Aufarbeitung der Syntheselösung und Isolierung erhält man ein elektrolythaltiges Pulver mit dem Alkalimetallsalz, wie beispielsweise Natriumsalz, der Verbindung der Formel



10

die in wäßriger Lösung im sichtbaren Absorptionsbereich ein Maximum bei 418 nm zeigt. Sie besitzt sehr gute Farbstoffeigenschaften und liefert auf den in der Beschreibung genannten Materialien, wie insbesondere Cellulosefasermaterialien, beispielsweise Baumwolle, nach den in der Technik, insbesondere für faserreaktive Farbstoffe, üblichen Applikations- und Fixiermethoden farbstarke, grünstichig gelbe Färbungen und Drucke von guter Lichtechtheit und von guten Naßechtheitseigenschaften, wie bspw. insbesondere guten Waschechtheiten, guten alkalischen und sauren Walk-, Überfärbe- und Schweißechtheiten sowie einer guten Chlorbadewasserechtheit.

15

20

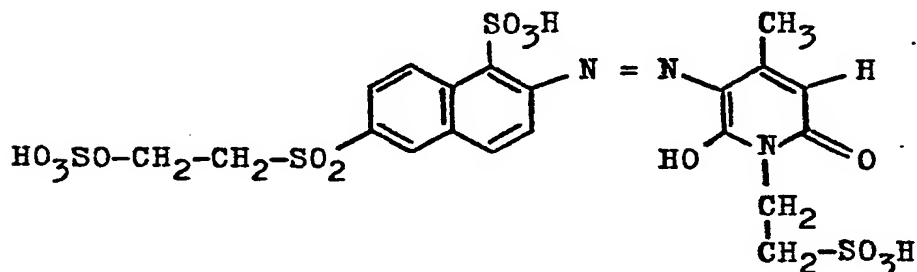
Beispiel 4

41,1 Teile 6-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-1-sulfo-2-naphthylamin wurden in 400 Teilen Eiswasser suspendiert, mit 30 Teilen 31%iger wäßriger Salzsäure versetzt und mit einer 5n-Natriumnitritlösung rasch diazotiert. Es wird eine Stunde weitergerührt und überschüssige salpetrige Säure

25

sodann mit Amidosulfonsäure zersetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit einer schwach sauren Lösung von 23,3 Teilen 1-(2-Sulfoethyl)-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon in 100 Teilen Wasser versetzt; während dieser Kupplungsreaktion wird
5 der pH-Wert mit Natriumbicarbonat zwischen 5 und 5,5 gehalten.

Nach der üblichen Aufarbeitung der Syntheselösung und Isolierung erhält man ein elektrolythaltiges Pulver mit dem
10 Alkalimetallsalz, wie beispielsweise Natriumsalz, der Verbindung der Formel



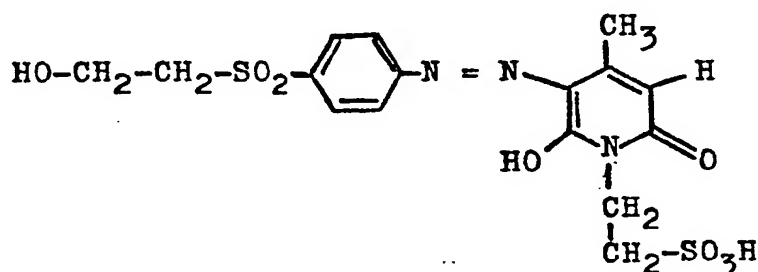
die in wäßriger Lösung im sichtbaren Absorptionsbereich ein Maximum bei 420 nm zeigt. Sie besitzt sehr gute Farbstoffeigenschaften und liefert auf den in der Beschreibung genannten Materialien, wie insbesondere Cellulosefasermaterialien, beispielsweise Baumwolle, nach den in der Technik, insbesondere für faserreaktive Farbstoffe, üblichen Applikations- und Fixiermethoden farbstarke, grünstichig
15 gelbe Färbungen und Drucke von guter Lichtechtheit und von guten Naßechtheitseigenschaften, wie insbesondere guten Alkali-, Wasch-, Walk-, Überfärbe-, Chlorbadewasser- und Schweißechtheiten.

25 Beispiel 5

100,5 Teile 4-(β-Hydroxyethylsulfonyl)-anilin werden in 500 Teile Wasser mit 300 Teilen einer 31 %igen wäßrigen Salzsäure gelöst. Nach Zugabe von 300 Teilen Eis wird mittels einer wäßrigen Lösung von 34,5 Teilen Natrium-

nitrit diazotiert und überschüssige salpetrige Säure wird anschließend in üblicher Weise zersetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit einer schwach sauren Lösung von 117 Teilen 1-(2-Sulfoethyl)-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon in 300 Teilen Wasser versetzt; während dieser Kupplungsreaktion wird der pH-Wert mit Natriumbicarbonat zwischen 5 und 5,5 gehalten.

Nach der üblichen Aufarbeitung der Syntheselösung und Isolierung erhält man ein elektrolythaltiges Pulver mit dem Alkalimetallsalz, wie beispielsweise Natriumsalz der Verbindung der Formel

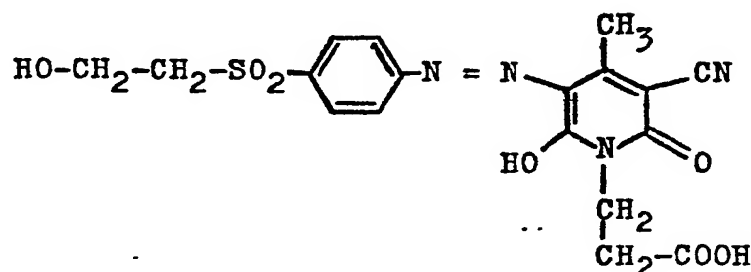


Das trockene und gemahlene gelbe Farbstoffpulver wird in 1100 Teile konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gießt man die erhaltene Lösung auf ein Gemisch aus Eis und Natriumchlorid, filtriert den ausgefallenen Esterfarbstoff ab und wäscht diesen mit einer wässrigen Natriumchloridlösung. Nach dem Trocknen wird ein salzhaltiges gelbes Farbstoffpulver mit der in Beispiel 1 beschriebenen Verbindung erhalten, die gleich gute färberische Eigenschaften besitzt.

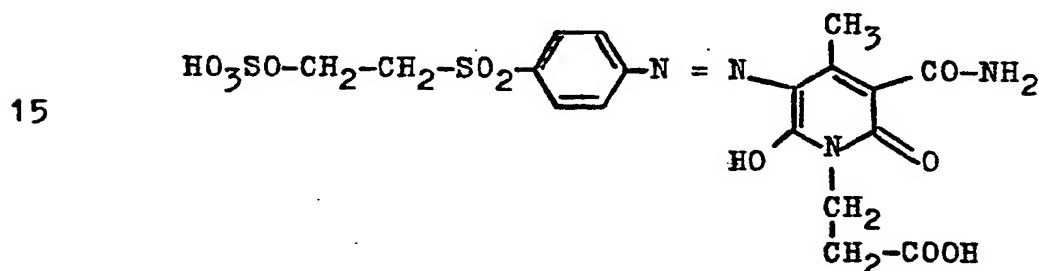
25 Beispiel 6

Man verfährt zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Monoazoverbindung gemäß den Verfahrensangaben des Beispiels 5, verwendet jedoch anstelle des 1-(2-Sulfoethyl)-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridons das 1-(2-Carboxyethyl)-3-cyan-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon in äquivalenter Menge.

Nach Aufarbeitung der Syntheselösung und Isolierung erhält man ein elektrolythaltiges Pulver mit dem Alkalimetallsalz der Verbindung der Formel



- 5 Das trockene und gemahlene dunkelgelbe Pulver wird in 1100 Teile konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und 24 Stunden bei 55°C gerührt. Anschließend gießt man die erhaltene Lösung auf ein Gemisch aus Eis und Kaliumchlorid, filtriert den ausgefallenen Esterfarbstoff ab und rührt diesen in Wasser wieder an. Mit Natriumbicarbonat wird der pH-Wert dieser Suspension auf 5,0 eingestellt und der Farbstoff erneut mit Kaliumchlorid ausgesalzen und isoliert. Nach dem Trocknen wird ein gelbes Pulver mit der Verbindung der Formel



in Form ihres Natrium- und Kaliumsalzes erhalten. Sie zeigt in wäßriger Lösung bei 417 nm ein Absorptionsmaximum und färbt bspw. Cellulosefasermaterialien, wie Baumwolle, in echten grünstichig gelben Tönen.

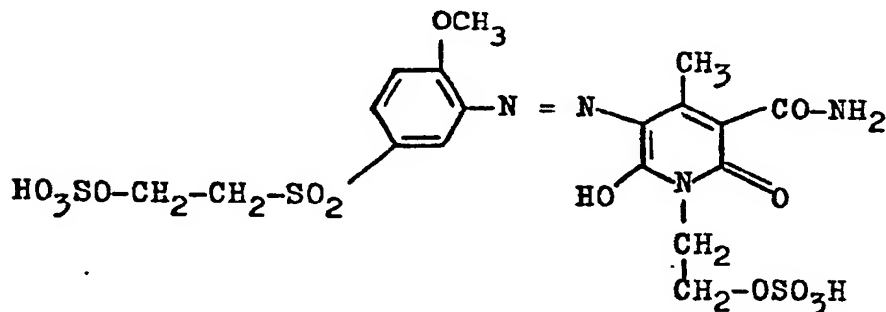
20

Beispiel 7

147,5 Teile 1-Methoxy-5-(β-hydroxyethylsulfonyl)-anilin

werden gemäß den Verfahrensangaben des Beispiels 5 diazotiert und mit einer schwach sauren Lösung von 97 Teilen 1-(2-Hydroxyethyl)-3-cyan-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon in 350 Teilen Wasser versetzt. Während dieser Kupplungsreaktion wird der pH-Wert mit Natriumbicarbonat zwischen 5 und 5,5 gehalten.

- Nach Aufarbeitung der Syntheselösung wird die isolierte elektrolythaltige Azoverbindung getrocknet und gemahlen.
- 10 Das gelbe Pulver wird in 1100 Teile konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und 24 Stunden bei 55°C gerührt. Anschließend gießt man die erhaltene Lösung auf ein Gemisch aus Eis und Kaliumchlorid, filtriert den ausgefallenen Esterfarbstoff ab und rührt diesen in Wasser wieder an.
- 15 Mit Natriumbicarbonat wird der pH-Wert dieser Suspension auf 5,0 eingestellt und der Farbstoff erneut mit Kaliumchlorid ausgesalzen. Nach dem Trocknen wird ein gelbes Pulver isoliert, das die Verbindung der Formel



- 20 in Form ihres Natrium- und Kaliumsalzes enthält. Sie zeigt in wäßriger Lösung bei 432 nm ein Absorptionsmaximum und färbt bspw. Cellulosefasermaterialien, wie Baumwolle, in echten gelben Tönen.

25 Beispiele 8 bis 38

In den nachfolgenden Tabellenbeispielen sind weitere erfindungsgemäße Monoazoverbindungen mit Hilfe ihrer Diazo- und Kupplungskomponenten beschrieben. Sie lassen sich in erfindungsgemäßer Weise, bspw. analog den vorhergehenden

Beispielen, herstellen und stellen wertvolle Farbstoffe mit faserreaktiven Eigenschaften dar. Sie liefern auf den in der Beschreibung genannten Materialien, wie insbesondere Cellulosefasermaterialien, beispielsweise Baumwolle, 5 farbstarke Färbungen und Drucke mit guten Echtheiten mit dem in dem jeweiligen Tabellenbeispiel für die Färbung auf Baumwolle angegebenen Farbton. Die Absorptionsmaxima (λ_{\max}) wurden in wäßriger Lösung gemessen.

Bsp.	Amin der allgemeinen Formel (5)	Pyridonverbindung der allgemeinen Formel (6)	Farbton auf Baumwolle (λ_{\max} in nm)
8	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin	1-(2-Sulfoethyl-3-carbamoyl-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon	grünstichig gelb (415)
9	4-Vinylsulfonyl-anilin	dito	grünstichig gelb (415)
10	3-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin	dito	grünstichig gelb (412)
11	2-Methoxy-5-(β -sulfoethylsulfonyl)-anilin	dito	gelb (432)
12	2,5-Dimethoxy-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-anilin	1-(2-Sulfoethyl-3-carbamoyl-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon	rotstichig gelb (445)
13	6-Sulfo-8-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-2-aminonaphthalin	dito	gelb (437)
14	3-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin	1-(2-Sulfoethyl)-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon	grünstichig gelb (411)
15	3-(β -Thiosulfatoethylsulfonyl)-anilin	dito	grünstichig gelb (410)

Bsp.	Amin der allgemeinen Formel (5)	Pyridonverbindung der allgemeinen Formel (6)	Farbton auf Baumwolle (λ_{\max} in nm)
16	3-(β -Chlorethylsulfonyl)-anilin	dito	grünstichig gelb (411)
17	3-Vinylsulfonyl-anilin	dito	grünstichig gelb (412)
18	3-(β -Acetyloxyethylsulfonyl)-anilin	dito	grünstichig gelb (412)
19	3-(β -Phosphatoethylsulfonyl)-anilin	dito	grünstichig gelb (411)
20	2-Carboxy-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-anilin	1-(2-Sulfoethyl)-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon	grünstichig gelb (413)
21	2-Sulfo-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-anilin	dito	grünstichig gelb (414)
22	6-Sulfo-8-(β -sulfatoethylsulfonyl)-2-aminonaphthalin	dito	gelb (433)
23	3-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin	1-(2-Sulfatoethyl)-3-carbamoyl-6-hydroxy-2-pyridon	grünstichig gelb (414)
24	dito	1-(2-Phosphatoethyl)-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon	grünstichig gelb (410)
25	dito	1-Carboxymethyl-3-carbamoyl-6-hydroxy-2-pyridon	grünstichig gelb (415)
26	2,5-Dimethoxy-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-anilin	dito	rotstichig gelb (444)
27	2-Brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-anilin	dito	gelb (428)
28	1-Sulfo-6-(β -sulfatoethylsulfonyl)-2-aminonaphthalin	1-Carboxymethyl-3-carbamoyl-6-hydroxy-2-pyridon	grünstichig gelb (427)

Bsp.	Amin der allgemeinen Formel (5)	Pyridonverbindung der allgemeinen Formel (6)	Farbton auf Baumwolle (λ_{\max} in nm)
29	dito	1-Carboxymethyl- 4-methyl-6-hydroxy 2-pyridon	grünstichig gelb (421)
30	dito	1-(2-Carboxyethyl)- 4-methyl-6-hydroxy- 2-pyridon	grünstichig gelb (421)
31	dito	1-(2-Carboxyethyl)-3- carbamoyl-4-methyl-6- hydroxy-2-pyridon	grünstichig gelb (427)
32	2-Methoxy-5-(β -sul- fatoethylsulfonyl)- anilin	dito	gelb (432)
33	2-Sulfo-5-(β -sulfa- toethylsulfonyl)- anilin	dito	grünstichig gelb (419)
34	3-(β -Sulfatoethyl- sulfonyl)-anilin	1-(2-Carboxyethyl)- 4-methyl-6-hydroxy- 2-pyridon	grünstichig gelb (412)
35	2-Methoxy-5-methyl- 4-(β -sulfatoethyl- sulfonyl)-anilin	dito	gelb (432)
36	2-Brom-4-(β -sulfato- ethylsulfonyl)- anilin	1-Carboxymethyl- 4-methyl-6-hydroxy- 2-pyridon	grünstichig gelb (423)
37	4-(β -Sulfatoethyl- sulfonyl)-anilin	dito	grünstichig gelb (411)
38	1-Amino-4-[3'-(β - sulfatoethylsulfonyl)- benzoylamino]-benzol	1-(2-Sulfoethyl)-4- methyl-6-hydroxy-2- pyridon	grünstichig gelb (421)
39	1-Amino-4-[2'-nitro- 4'-(β -sulfatoethyl- sulfonyl)-phenyl- amino]-benzol	1-(2-Sulfoethyl)-3- carbamoyl-4-methyl- 6-hydroxy-2-pyridon	gelb (434)

Bsp.	Amin der allgemeinen Formel (5)	Pyridonverbindung der allgemeinen Formel (6)	Farbton auf Baumwolle (λ_{max} in nm)
40	1-Sulfo-6-(β -sulfoethylsulfonyl)-2-aminonaphthalin	1-(2-Sulfatoethyl)-3-carbamoyl-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon	grünstichig gelb (426)
41	1-Sulfo-6-(β -sulfoethylsulfonyl)-2-aminonaphthalin	1-(2-Phosphatoethyl)-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon	grünstichig gelb (421)
42	1-Sulfo-6-vinylsulfonyl-2-aminonaphthalin	1-(2-Sulfoethyl)-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon	grünstichig gelb (422)

Anwendungsbeispiel 1

20 Teile der erfindungsgemäßen Verbindung (als Natrium-
salz) von Beispiel 1 werden zusammen mit 50 Teilen Harn-
stoff in 300 Teilen Wasser gelöst. Die Lösung wird unter-
5 halb von 40°C in 400 Teilen einer neutralen, wäßrigen
4%igen Alginatverdickung eingerührt. Man gibt 10 Teile
Natriumcarbonat hinzu und füllt das Ganze mit der 4%igen
wäßrigen Alginatverdickung auf eine Gesamtmenge von 1000
Teilen auf. Man rührt gut durch und bedruckt mit der so
10 hergestellten Druckpaste ein Baumwollgewebe, das nach
dem Trocknen bei 60°C in einem handelsüblichen Dämpf-
aggregat 5 Minuten lang mit Sattdampf von 100 bis 103°C
behandelt wird. Der so hergestellte Druck wird anschlie-
ßend durch Spülen mit kaltem und heißem Wasser, durch
15 Waschen mit einem neutralen Waschmittel und nochmaliges
Spülen mit Wasser fertiggestellt. Nach dem Trocknen der
Ware erhält man einen farbstarken grünstichig gelben Druck
von sehr guter Lichtechtheit und von sehr guten Naßecht-
heitseigenschaften.

20

Anwendungsbeispiel 2

Ein Gewebe aus mercerisierter Baumwolle wird mit einer
wäßrigen Färbeflotte von 20°C bei einer Flottenaufnahme
von 80 %, bezogen auf das Warengewicht, geklotzt, die im
25 Liter 20 g Natriumsalz der erfindungsgemäßen Azoverbin-
dung von Beispiel 1 sowie 18 g einer 33%igen wässrigen Na-
tronlauge enthält. Das geklotzte Gewebe wird auf eine
Docke gewickelt, in eine Folie eingeschlagen und acht
Stunden bei Raumtemperatur liegengelassen. Anschließend
30 wird es durch Spülen mit kaltem Wasser, durch Behandeln
mit einem wenig Essigsäure enthaltenden wäßrigen Bad und
durch nochmaliges Spülen in kaltem und heißem Wasser
fertiggestellt. Nach dem Trocknen erhält man eine farb-
starke grünstichig gelbe Färbung von sehr guter Lichtecht-
35 heit und von sehr guten Naßechtheiten.

Anwendungsbeispiel 3

100 Teile eines Gewebes aus mercerisierter Baumwolle werden 10 Minuten lang bei 60°C in 3000 Volumenteilen eines wäßrigen Färbekades behandelt, das 5 Teile des Natrium-
5 salzes der erfindungsgemäßen Verbindung von Beispiel 1 sowie 150 Teile wasserfreies Natriumsulfat enthält. Nach dieser 10-minütigen Behandlung werden 15 Teile wasser-
freies Natriumcarbonat und 4 Teile einer 33%igen wässrigen Natronlauge zugesetzt. Die Färbung wird 60 Minuten bei 60°C
10 weitergeführt. Anschließend wird das gefärbte Gewebe in üblicher Weise, wie beispielsweise im Anwendungsbeispiel 2, fertig gestellt. Man erhält eine farbstarke, grünstichig gelbe Färbung von sehr guter Lichtechtheit und von
sehr guten Naßechtheiten.

15

Anwendungsbeispiel 4

100 Teile eines Wollgewebes werden in ein 40°C warmes wäß-
riges Färbekad eingebracht, das aus 3000 Teilen Wasser,
2 Teilen des Natriumsalzes der im Beispiel 1 beschriebenen
20 erfindungsgemäßen Verbindung, 1,5 Teilen eines Anlage-
rungsproduktes von 12 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Stearyl-
amin, 2 Teilen Ammoniumacetat und 2 Teilen 60%iger wäßri-
ger Essigsäure besteht. Die Färbetemperatur wird innerhalb
von 30 Minuten auf Kochtemperatur erhöht und die Färbung
25 anschließend 90 Minuten lang bei 100°C weitergeführt. Nach
dem üblichen Auswaschen und Fertigstellen der erhaltenen
Wollfärbung zeigt dieses Wollgewebe einen farbstarken,
grünstichig gelben Farbton von sehr guter Lichtechtheit
und von sehr guten Naßechtheiten.

30

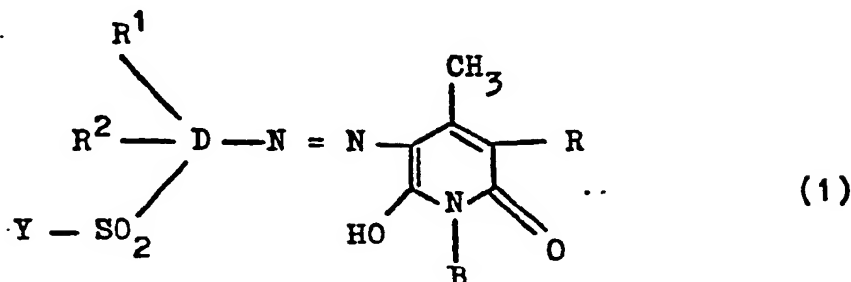
Anwendungsbeispiel 5

Man verfährt in der im Anwendungsbeispiel 4 angegebenen
Färbeweise, ersetzt jedoch das Wollgewebe durch 100 Teile
eines Gewebes aus einer ϵ -Polycaprolactam-Faser. Man er-
35 hält ebenfalls eine farbstarke, grünstichig gelbe Färbung
von guten Gebrauchsechtheiten.

Gemäß den obigen Anwendungsbeispielen lassen sich auch die anderen, hier in den Ausführungsbeispielen und Tabellenbeispielen beschriebenen erfindungsgemäßen Monoazoverbindungen in die Färbe- und Druckverfahren einsetzen. In
5 analoger Weise erhält man mit diesen Farbstoffen ebenfalls sehr farbstarke Färbungen und Drucke von guten Licht- und Naßechtheitseigenschaften in den Farbtönen, die für das jeweilige Ausführungs- oder Tabellenbeispiel angegeben sind.

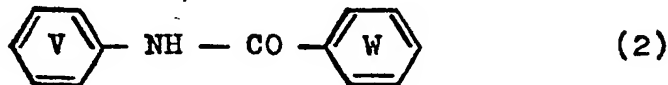
Patentansprüche:

1. Eine wasserlösliche Monoazoverbindung entsprechend der allgemeinen Formel (1)



in welcher bedeuten:

- 5 D ist ein Benzolring oder ein Naphthalinring oder ein Rest der Formel (2) oder (3)

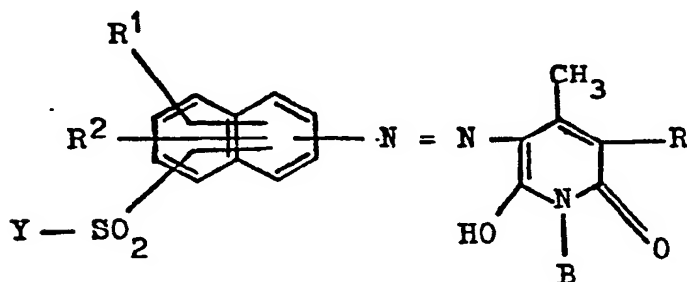


- 10 R¹ ist ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, eine Hydroxy- oder Nitrogruppe oder ein Halogenatom, falls D für den Benzolring steht, und
- 15 R² ist ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, ein Halogenatom, eine Carboxygruppe oder eine Sulfo-
gruppe, falls D für den Benzolring steht, oder
- R¹ ist ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, eine Carboxygruppe, ein Halogenatom, eine Sulfo-
gruppe

- oder eine Gruppe der Formel $-\text{SO}_2-\text{Y}$ (mit Y der nachstehend angegebenen Bedeutung), falls D für einen Naphthalinring steht, und
- 5 R^2 ist ein Wasserstoffatom oder eine Sulfogruppe, falls D ein Naphthalinring ist, oder
- R^1 ist, falls D ein Rest der Formel (2) ist, ein Wasserstoffatom, eine Nitrogruppe, ein Chloratom oder eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wobei R^1 an den Benzolkern V gebunden ist, und
- 10 R^2 ist, falls D ein Rest der Formel (2) ist, ein Chloratom, eine Sulfogruppe oder eine Nitrogruppe oder bevorzugt ein Wasserstoffatom, wobei R^2 an den Benzolkern W gebunden ist, oder
- R^1 ist, falls D ein Rest der Formel (3) ist, ein Wasserstoffatom, eine Nitrogruppe oder eine Sulfogruppe, wobei R^1 an den Benzolkern V gebunden ist, und
- 15 R^2 ist, falls D ein Rest der Formel (3) ist, ein Chloratom oder eine Sulfogruppe oder bevorzugt ein Wasserstoffatom, wobei R^2 an den Benzolkern W gebunden ist;
- 20 die Gruppe $-\text{SO}_2-\text{Y}$ ist in den Formeln (2) und (3) an V oder W, bevorzugt an V, gebunden;
- Y ist die Vinylgruppe oder eine Ethylgruppe, die in β -Stellung einen als Anion alkalisch eliminierbaren Substituenten gebunden enthält;
- 25 R ist ein Wasserstoffatom oder die Carbamoylgruppe;
- B ist eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, die durch eine Sulfatogruppe, eine Phosphatogruppe, eine Carboxygruppe oder eine Sulfogruppe substituiert ist;
- 30 M ist ein Wasserstoffatom oder das Äquivalent eines ein-, zwei- oder dreiwertigen Metalls, insbesondere eines Alkali- oder Erdalkalimetalls;
- die Formelglieder B, R^1 , R^2 und R können zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen
- 35 besitzen.

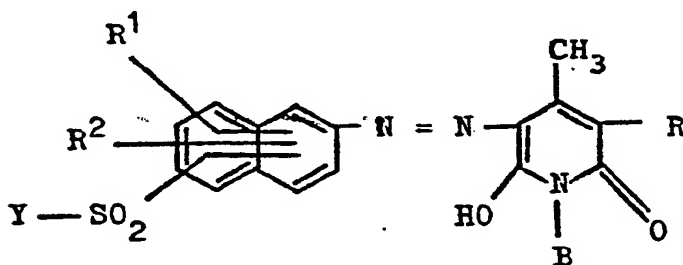
2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß D ein Benzolring ist, R^1 für ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen oder ein Chloratom steht und R^2 ein Wasserstoffatom oder eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, eine Carboxygruppe oder eine Sulfogruppe ist.

3. Verbindung nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



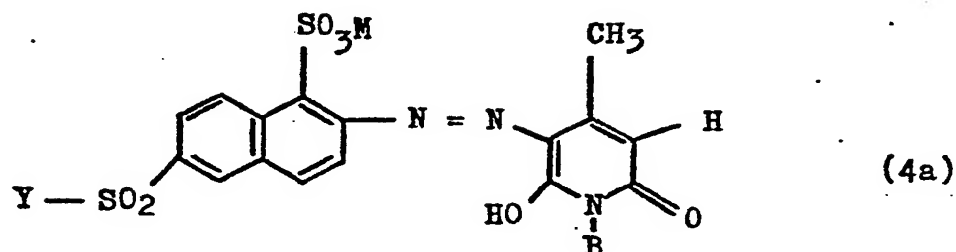
in welcher R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Sulfogruppe ist, R^2 ein Wasserstoffatom oder eine Sulfogruppe bedeutet und B, R und Y die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen besitzen.

4. Verbindung nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



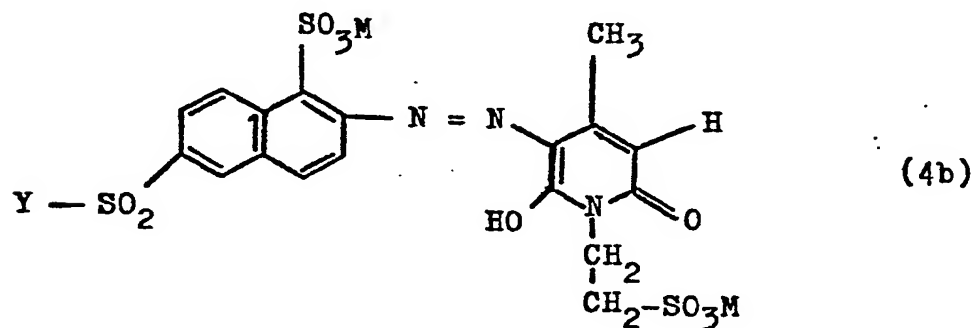
in welcher R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Sulfogruppe ist, R^2 ein Wasserstoffatom oder eine Sulfogruppe bedeutet und B, R und Y die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen besitzen.

5. Verbindung nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



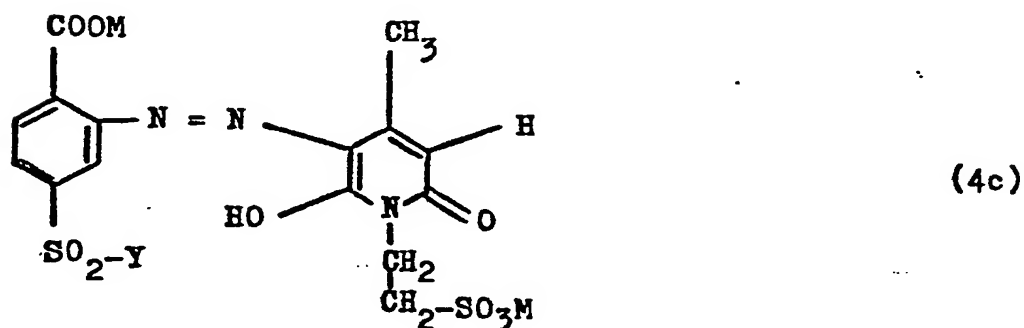
in welcher B, M und Y die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.

6. Verbindung nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



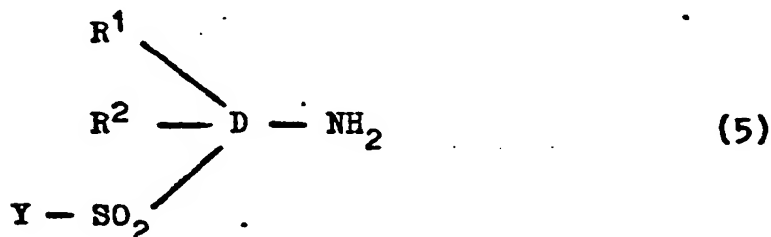
in welcher M und Y die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.

7. Verbindung nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel

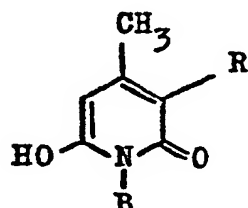


in welcher M und Y die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.

8. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß B eine Alkylgruppe von 1 bis 3 C-Atomen ist, die durch eine Sulfogruppe oder Carboxygruppe substituiert ist.
9. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß B die β -Sulfoethyl-Gruppe ist.
10. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß R ein Wasserstoffatom bedeutet.
11. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Y für die Vinylgruppe oder eine β -Thiosulfatoethyl-, β -Phosphatoethyl-, β -Chlorethyl-, β -(C₂-C₅ - Alkanoyloxy)-ethyl- oder β -Sulfatoethyl-Gruppe steht.
12. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Y die Vinylgruppe oder eine β -Sulfatoethyl-Gruppe ist.
13. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß M für ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall steht.
14. Verfahren zur Herstellung der in Anspruch 1 genannten und definierten Verbindungen der allgemeinen Formel (1), dadurch gekennzeichnet, daß man eine Diazoniumverbindung eines Amins der allgemeinen Formel (5)

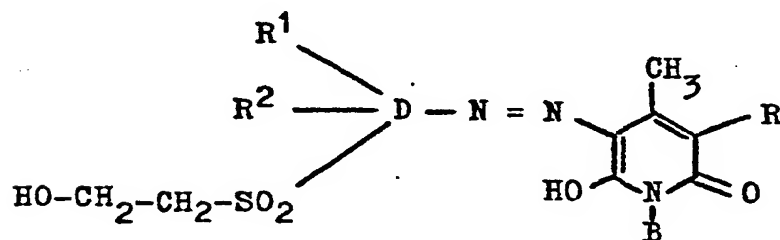


in welcher R¹, R² und Y die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, mit einer Pyridonverbindung der allgemeinen Formel (6)



(6)

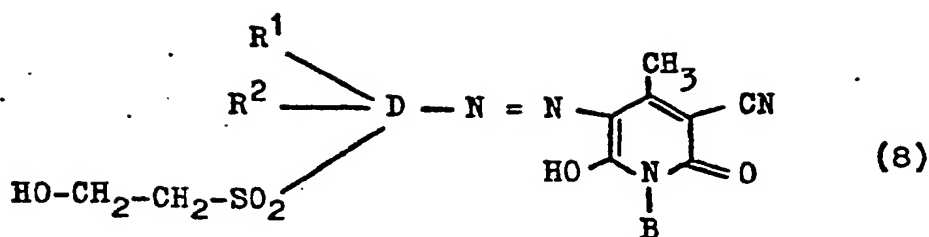
5 in welcher R und B die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, kuppelt oder daß man eine Azoverbindung der allgemeinen Formel (7)



(7)

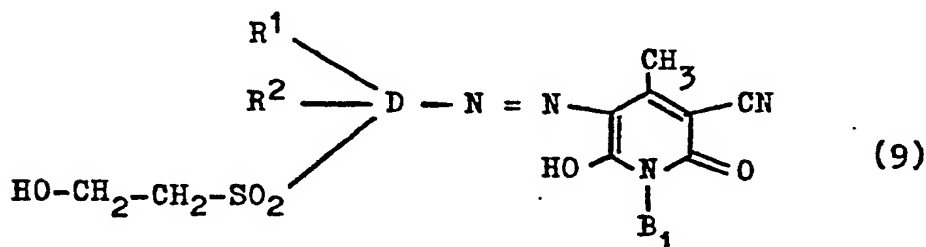
10 in welcher R¹, R², R, B und D die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen besitzen, mittels eines für die Endverbindung der allgemeinen Formel (1) entsprechenden Veresterungs- oder Acylierungsmittels in eine Verbindung entsprechend der allgemeinen Formel (1) überführt, in welcher Y für eine Ethylgruppe steht, die in 15 β -Stellung durch eine Estergruppe, vorzugsweise durch eine Sulfatogruppe, substituiert ist.

15. Verfahren zur Herstellung der in Anspruch 1 genannten und definierten Verbindungen der allgemeinen Formel (1), in welchen jedoch R die Carbamoylgruppe ist und Y eine 20 β -Sulfatoethyl-Gruppe bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel



in welcher R^1 , R^2 , B und D die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, mit 96 - 99 %iger Schwefelsäure bei einer Temperatur zwischen 0 und 80°C umgesetzt.

16. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der in Anspruch 1 genannten und definierten allgemeinen Formel (1), in welcher jedoch Y für eine β -Sulfatoethylgruppe steht, B eine durch eine Sulfatogruppe substituierte Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen ist und R eine Carbamoylgruppe bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel



in welcher R^1 , R^2 und D die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und B_1 eine Hydroxyalkylgruppe ist, mittels 96 - 99 %iger Schwefelsäure bei einer Temperatur zwischen 0 und 80°C umgesetzt.

17. Verwendung der in Anspruch 1 genannten und definierten Verbindungen der allgemeinen Formel (1) als Farbstoffe, insbesondere zum Färben und Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, insbesondere Fasermaterial.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0169457
Nummer der Anmeldung

EP 85 10 8702

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	FR-A-2 248 301 (HOECHST) * Beispiele 41,42,44; Ansprüche 1,3 *	1	C 09 B 62/51 D 06 P 1/384
A	FR-A-2 254 675 (CASSELLA) * Ansprüche 5,6; Beispiele 2,3,26,27 *	1	
A	DE-A-2 150 598 (ICI) * Anspruch 1; Beispiel 1 *	1	
A	US-A-3 926 944 (BERRIE, BUDZIAREK) * Spalte 4, Zeilen 23-57 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 09 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17-09-1985	Prüfer GINESTET M.E.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPA form 1503 03 82